

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3623983 A1**

⑲ Aktenzeichen: P 36 23 983.6  
⑳ Anmeldetag: 16. 7. 86  
㉑ Offenlegungstag: 26. 3. 87

⑤① Int. Cl. 4:  
**B01D 53/34**  
B 01 D 53/14  
A 62 D 3/00  
C 01 D 3/02  
C 01 B 33/10

DE 3623983 A1

⑤① // C01B 21/20, B01D 9/02, F23J 15/00, F23G 5/00

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
25.09.85 DD WP B 01 D/280 974 7

⑦① Anmelder:  
VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig-Grimma,  
DDR 7240 Grimma, DD

⑦② Erfinder:  
Meinel, Siegfried, Dipl.-Ing., DDR 7024 Leipzig, DD;  
Herklotz, Manfred, DDR 7021 Leipzig, DD;  
Wondraczek, Werner, DDR 7127 Tauchau, DD

⑤④ Verfahren zur Absorption von Schadstoffgemischen aus Abgasen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Absorption von Schadstoffgemischen aus Abgasen, die als hauptsächliche Schadstoffkomponenten HCl, HF, SiF<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und/oder benetzbare Stäube enthalten. Derartige Schadstoffe sind vor allem in den Abgasen von Müllverbrennungsanlagen in zum Teil sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen enthalten.

Ziel der Erfindung ist es, ein effektives Verfahren zur Absorption von Schadstoffgemischen aus schadstoffhaltigen Abgasen zu entwickeln, das mit geringem technischem und ökonomischem Aufwand arbeitet. Die Schadstoffkomponenten sollen bis auf die zulässigen Emissionswerte absorbiert und in kristalliner und/oder konzentriert gelöster Form zurückgewonnen werden.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in einer ersten Absorptionsstufe mit Wasser absorbiert wird und eine Dünnsäure entsteht, in einer zweiten Absorptionsstufe mit wäßriger Alkalilösung absorbiert wird und eine alkalische Salzlösung entsteht, und daß die Dünnsäure und die alkalische Salzlösung in einem Mischkristallisator zusammengeführt, neutralisiert und die dadurch entstandenen schwer löslichen Salzkomponten auskristallisieren.

DE 3623983 A1

1. Verfahren zur Absorption von Schadstoffgemischen aus schadstoffhaltigen Abgasen, die als hauptsächlich Schadstoffe HCl, HF, SiF<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und/oder Stäube enthalten, in zwei hintereinandergeschalteten Absorptionskolonnen mit Durchlaufsiebböden, wobei als Absorptionsmittel Wasser und/oder eine wäßrige Alkalilösung eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Absorptionsstufe (3) die leicht wasserlöslichen Schadstoffkomponenten, wie zum Beispiel HCl, HF und SiF<sub>4</sub>, sowie auch Stäube mit Wasser absorbiert werden und eine Abfallsäure entsteht, daß in der zweiten nachgeschalteten Absorptionsstufe (9) schwer wasserlösliche Schadstoffkomponenten, wie zum Beispiel SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und Nebel mit einer wäßrigen Alkalilösung absorbiert werden und eine alkalische Salzlösung entsteht, daß die Abfallsäure und die alkalische Salzlösung in einem Mischkristallisator (15) zusammengeführt und dadurch neutralisiert werden und daß die so entstehenden schwer löslichen Salzkomponenten, wie zum Beispiel NaF, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> u. a. entsprechend dem sich einstellenden Lösungsgleichgewichts auskristallisieren und als kristalline Salzmischung ausgekreist werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das in die alkalische Absorptionsstufe (9) zugeführte alkalische Absorptionsmittel vorzugsweise eine 10- bis 20 Ma%ige NaOH- oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der pH-Wert im Mischkristallisator (15) durch die zugeführte Menge an frischer Alkalilösung konstant, vorzugsweise auf pH 7 bis 8, eingestellt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß im oberen Teil der Absorptionskolonnen (3; 9) weniger als 0,05 l/m<sup>3</sup> wasserdampfgesättigtes Abgas unverbrauchtes Absorptionsmittel am Gasaustritt aufgegeben und im reinen Gegenstrom ohne Rückvermischung zum schadstoffhaltigen Abgas geführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im mittleren Teil der Kolonnen (3; 9) Abfallsäure beziehungsweise alkalische Salzlösung in einer Menge bis zu 5 l/m<sup>3</sup> Abgas durch Kreislauffahrt zugeführt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilkristallisation im Mischkristallisator bei einem niedrigen Temperaturniveau erfolgt als der Absorptionsprozeß in der alkalischen Absorptionsstufe (9).
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht ausgekreiste Mutterlauge aus dem Mischkristallisator (15) der im Kreislauf geförderten alkalischen Salzlösung zugemischt wird, in dem diese im mittleren Teil der nachgeschalteten alkalischen Absorptionskolonne (9) zusammen mit der Kreislaufauflösung zugeführt wird.

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Absorption von Schadstoffgemischen aus schadstoffhaltigen Abgasen, die als hauptsächlich Schadstoffkomponenten leicht wasserlösliche saure Bestandteile wie zum Bei-

spiel HCl, HF, SiF<sub>4</sub>, Stäube und anderes sowie schwer wasserlösliche Bestandteile, wie zum Beispiel SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, saure Nebel u. a. enthalten.

Solche Abgase entstehen bei verschiedenartigen Verbrennungs- und Schmelzprozessen, bei denen neben anorganischen Verbindungen auch organische Substanzen verbrannt werden. Vor allem die Abgase von Müllverbrennungsanlagen enthalten die genannten Schadstoffe in zum Teil sehr unterschiedlichen Zusammensetzungen und Konzentrationen.

Es sind sehr verschiedenartige Verfahren zur Naßreinigung beziehungsweise Absorption schadstoffhaltiger Abgase bekannt, welche spezielle Schadstoffe in den unterschiedlichen Absorptionsvorrichtungen sowohl einstufig als auch mehrstufig absorbieren. Diese bekannten Absorptionsverfahren beziehen sich in den meisten Fällen auf spezifische Schadstoffkomponenten, die mit einem besonders dafür geeigneten Absorptionsmittel absorbiert werden.

So sind ein- oder mehrstufige Absorptionsverfahren zur Absorption saurer und leicht wasserlöslicher Schadstoffe, wie zum Beispiel HCl, HF, SiF<sub>4</sub>, Stäube u. a. bekannt (DE-AS 20 63 367, DE-PS 31 39 991, DD-PS 1 50 737). Diese Absorptionsverfahren arbeiten sowohl mit Wasser als auch mit anderen, vorwiegend alkalischen Absorptionsmedien. Weiterhin sind ein- oder mehrstufige Absorptionsverfahren zur Absorption schwer wasserlöslicher Schadstoffkomponenten, wie zum Beispiel SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, saure Nebel u. a. bekannt, die mit speziellen Absorptionsmedien, wie Kalk, verdünnten Alkalilösungen, Salzlösungen oder auch mit speziellen Zusatzstoffen arbeiten (AT 3 54 988, DE-OS 22 21 997, DE-AS 22 41 623, DE-OS 23 23 508, DD-PS 1 10 833, DE-PS 1 85 231, DD-PS 2 00 606). Die Rückgewinnung dieser Schadstoffe in verwertbarer Form ohne Abwasseranfall gelingt dabei nur in einigen Anwendungsfällen, weil die Schadstoffzusammensetzungen und/oder -konzentrationen im Rohgas eine qualitätsgerechte Rückgewinnung nicht oder nur mit unvertretbar hohem Aufwand zulassen. Deshalb muß die Zielstellung einer effektiven Abgasreinigung darauf gerichtet sein, ein möglichst konzentriertes und neutrales Abprodukt zu erzielen, das gegebenenfalls entweder wieder in den Produktionsprozeß zurückgeführt werden kann oder auf einfache Weise aufgearbeitet werden kann. Die konzentrierteste Form der Schadstoffrückgewinnung ist die feste, das heißt kristalline Form. Jede selbst auch konzentrierte Lösung hat einen der Löslichkeiten der verschiedenen Schadstoffkomponenten entsprechenden verhältnismäßig hohen Wasseranteil, der eine Weiterverarbeitung aufwendig macht.

Nun sind auch Verfahren bekannt, die eine Schadstoffrückgewinnung in kristalliner und verwertbarer Form ermöglichen (DD-PS 1 27 548). Dieses bekannte Verfahren zur Schadstoffrückgewinnung in kristalliner Form zielt jedoch hauptsächlich auf spezielle Abgase mit spezifischen Schadstoffkomponenten, die eine Rückgewinnung in einer verwertbaren, qualitätsgerechten Form, wie zum Beispiel NaF, CnF<sub>2</sub>, Gips u. a. zulassen.

Sobald aber schadstoffhaltige Abgase mit Schadstoffgemischen unterschiedlichster Zusammensetzung und Schadstoffkonzentrationen entstehen, versagen diese auf spezielle Schadstoffkomponenten ausgerichteten Absorptionsverfahren.

Ziel der Erfindung ist es, ein effektives Verfahren zur Absorption von Schadstoffgemischen aus schadstoffhaltigen Abgasen, die sowohl leicht wasserlösliche Schad-

stoffkomponenten, wie zum Beispiel HCl, HF, SiF<sub>4</sub>, Stäube als auch schwer wasserlösliche Schadstoffanteile, wie zum Beispiel SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, saure Nebel enthalten, zu finden, bei dem eine gleichzeitige Rückgewinnung dieser Schadstoffkomponenten in kristalliner Form und/oder in konzentrierter Lösung möglich ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren zur Absorption von Schadstoffgemischen aus Abgasen zu entwickeln, welches es ermöglicht, Schadstoffzusammensetzungen und -konzentrationen mittels Naßreinigung von sämtlichen Schadstoffkomponenten bis auf die zulässigen Emissionswerte zu befreien und dabei gleichzeitig diese Schadstoffe in kristalliner und/oder konzentriert gelöster Form mit einem möglichst neutralen pH-Wert zurückzugewinnen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß leicht wasserlösliche Schadstoffkomponenten, wie zum Beispiel HCl, HF, SiF<sub>4</sub>, Stäube u.a. in einer ersten Absorptionsstufe mit Wasser absorbiert wurden und eine Abfallsäure entsteht, daß in einer zweiten nachgeschalteten Absorptionsstufe schwer wasserlösliche Schadstoffkomponenten, wie zum Beispiel SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, saure Nebel u.a. mit einer wässrigen Alkalilösung absorbiert werden und eine alkalische Salzlösung entsteht, daß die Abfallsäure aus der ersten Absorptionsstufe und die alkalische Salzlösung aus der nachgeschalteten zweiten Absorptionsstufe in einem Mischkristallisator zusammengeführt, intensiv vermischt und dadurch neutralisiert werden und daß die so entstehenden schwer löslichen Salzkomponenten, wie zum Beispiel NaF, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> u.a. entsprechend den sich einstellenden Lösungsgleichgewicht auskristallisieren.

Es wurde gefunden, daß sich als in die nachgeschaltete alkalische Absorptionsstufe einzusetzendes alkalische Absorptionsmittel vorzugsweise eine 10- bis 20 Ma-%ige NaOH- oder Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung eignet, welche die SO<sub>2</sub>-haltigen Komponenten zu den entsprechenden leicht löslichen Sulfiten und Sulfaten und die NO<sub>x</sub>-haltigen Komponenten zu ebenfalls leicht löslichen Nitriten und Nitraten umsetzen, ohne daß bereits während des Absorptionsprozesses Kristallisationserscheinungen auftreten.

Weiterhin wurde gefunden, daß ein vorzugsweise neutraler pH-Wert im Mischkristallisator durch die einzusetzende alkalische Lösung konstant eingestellt werden kann, so daß eine vorzugsweise neutrale Lösung der entsprechenden Salze entsteht.

Eine hohe Konzentration der entstehenden neutralen Salzlösung wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß am Kopf der Absorptionskolonnen weniger als 0,05 (1/m<sup>3</sup> wasserdampfgesättigtes Abgas) unverbrauchten Absorptionsmittel aufgegeben wird. Dabei wurden diese unverbrauchten Absorptionsmedien im reinen Gegenstrom zum Abgas geführt, was mit Durchlaufsiebbo den geeigneter Konstruktion effektiv möglich wird, so daß eine maximale Endreinigung bei minimalem apparativen und energetischen Aufwand erreicht wird.

Zwecks Aufkonzentrierung werden im unteren Teil der Siebbodenkolonnen die Absorptionsmedien mit spezifischen Flüssigkeitsbelastungen bis zu 5 l/m<sup>3</sup> Gas im Kreislauf gefördert.

Erfindungsgemäß kann der Kristallisationseffekt im Mischkristallisator dadurch vergrößert werden, daß die Salzlösung während des Kristallisationsvorganges indirekt gekühlt wird. Das wird besonders bei solchen Rohgasen effektiv, die mit höheren Temperaturen und/oder Taupunkten anstehen, so daß eine indirekte Kühlung des Mischkristallisators mit Kühlwasser erfolgen kann.

Bei dieser Fahrweise mit Kühlung ist eine teilweise Rückführung der Mutterlösung in den unteren Kreislauf der alkalischen Absorptionsstufe möglich. Es wird dann nur so viel konzentrierte Mutterlösung aus dem Prozeß ausgekreist, wie zur Aufrechterhaltung eines normalen Absorptionsprozesses notwendig ist. Der normale, störungsfreie Absorptionsprozeß ist einmal begrenzt durch die Teilpartialdrücke der einzelnen Schadstoffkomponenten im Rohgas und zum anderen auch die Sättigungsgleichgewichte der in der alkalischen Absorptionsstufe entstehenden gelösten Salzkomponenten.

Wenn eine Rückführung der ausgekreisten konzentrierten Mutterlösung in den Produktionsprozeß nicht möglich ist, kann eine wirtschaftliche Weiterverarbeitung zum Beispiel durch eine fraktionierte Kristallisation beziehungsweise Eindampfung erfolgen.

Die Erfindung soll nachstehend zu einer Zeichnung erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel:

5800 m<sup>3</sup> i.N./h Rohgas werden durch den Ventilator 1 über die Rohgasleitung 2 mit 80°C in die erste Absorptionsstufe 3 gefördert. Das Rohgas enthält folgende Schadstoffanteile:

Fluorwasserstoff (HF)	= 200 mg/m <sup>3</sup> i.N.
Chlorwasserstoff (HCl)	= 120 mg/m <sup>3</sup> i.N.
Schwefeldioxyd (SO <sub>2</sub> )	= 350 mg/m <sup>3</sup> i.N.
Stickstoffoxyde (NO <sub>x</sub> )	= 100 mg/m <sup>3</sup> i.N.
benetzbare Stäube	= 50 mg/m <sup>3</sup> i.N.

Das Trägergas ist Luft, der Taupunkt des Rohgases liegt bei 30°C.

In der ersten Absorptionsstufe 3 werden die leicht wasserlöslichen Schadstoffkomponenten HF und HCl mit 217 l/h Wasser, das über die Zuführung 4 am Kolonnenkopf aufgegeben wird nahezu vollständig absorbiert. Die Kreislumppe 5 fördert 20 m<sup>3</sup>/h Dünnsäure über die Säureleitung 6 im unteren Teil der ersten Absorptionsstufe im Kreislauf. Über die Säureleitung 7 werden kontinuierlich 37 l/h Abfallsäure ausgekreist, diese hat eine Zusammensetzung von ~3 Ma-% HF, ~2 Ma-% HCL, ~1 Ma-% Staub und als Rest Wasser. Die Ablauftemperatur liegt bei 40°C und entspricht der Absorptionstemperatur.

Das von den wasserlöslichen Schadstoffkomponenten nahezu befreite Gas gelangt über die Gasleitung 8 in die nachgeschaltete zweite Absorptionsstufe 9. In der zweiten Absorptionsstufe 9 werden die schwer wasserlöslichen Schadstoffkomponenten SO<sub>2</sub> und NO<sub>x</sub> mit einer 16 Ma-%igen NaOH-Lösung bis auf die zulässigen Emissionswerte absorbiert. 39 l/h NaOH-Lösung werden über die Zuführung 10 am Kopf der zweiten Absorptionsstufe 9 aufgegeben und im totalen Gegenstrom zum Gas geführt. Über die Kreislumppe 11 werden 20 m<sup>3</sup>/h alkalische Salzlösung über die Rohrleitung 12 im Unterteil der zweiten Absorptionsstufe 9 im Kreislauf gefördert. Das bis auf die zulässigen Emissionswerte gereinigte Abgas wird über den Schlot 14 ins Freie geführt. Die überschüssige alkalische Salzlösung wird über die Rohrleitung 13 ausgekreist und zusammen mit der Abfallsäure aus der Absorptionsstufe 3 in den Mischkristallisator 15 geführt.

Im Mischkristallisator 15 werden die beiden konzentrierten Abfallmedien intensiv miteinander vermischt. Dabei wird über die zugeführte alkalische Lösung ein neutraler pH-Wert 7 eingestellt. Durch die intensive Vermischung der sauren Komponenten aus der ersten

Absorptionsstufe 3 (HF, HCl) mit der überschüssigen NaOH-Lösung aus der zweiten Absorptionsstufe 9 werden die sauren Komponenten zu den entsprechenden Alkalisalzen chemisch umgesetzt (NaF, NaCl). Dabei erfolgt eine Übersättigung der konzentrierten Salzlösung und die schwer löslichen Salzkompenten (z.B. NaF) kristallisieren entsprechend dem Sättigungsgleichgewicht der Lösung aus. Die entstehende Kristallmaische wird aus dem Unterteil des Mischkristallisators 15 über die Abableitung 16 aus dem Prozeß ausgekreist und einer Weiterverwertung zugeführt.

Der Kristallisationsprozeß kann zusätzlich durch indirekte Kühlung im Mischkristallisator 15 unterstützt werden. Ein geeignetes Kühlmittel, z.B. Kühlwasser, wird bei 17 dem Kühlmantel des Mischkristallisators zugeführt und bei 18 wieder abgeführt. Auf diese Weise entsteht im Mischkristallisator 15 eine übersättigte Salzlösung mit folgender Zusammensetzung:

Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	= 5,1 Ma-%	
NaNO <sub>2</sub>	= 1,3 Ma-%	20
NaF	= 3,2 Ma-%	
NaCl	= 1,5 Ma-%	
Staub	= 0,4 Ma-%	
H <sub>2</sub> O	= 88,5 Ma-%	

Die Gesamtmenge dieser Salzlösung beträgt ca. 70 l/h.

Die gesättigte Salzlösung wird mit einer Temperatur von 30°C über die Überlaufleitung 19 in die Vorlage 20 geführt und von dort mittels Kreislumpumpe 21 entweder über die Rohrleitung 22 in die zweite Absorptionsstufe zurückgeführt oder über die Rohrleitung 23 aus dem Prozeß ausgekreist und einer Weiterverwertung zugeführt.

#### Aufstellung der verwendeten Bezugszeichen 35

1 – Ventilator	
2 – Rohgasleitung	
3 – erste Absorptionsstufe	
4 – Zuführung	40
5 – Kreislumpumpe	
6 – Säureleitung	
7 – Säureleitung	
8 – Gasleitung	
9 – zweite Absorptionsstufe	45
10 – Zuführung	
11 – Kreislaufpumpe	
12 – Rohrleitung	
13 – Rohrleitung	
14 – Schlot	50
15 – Mischkristallisator	
16 – Abableitung	
17 – Kühlmittelzulauf	
18 – Kühlmittelzulauf	
19 – Überlaufleitung	55
20 – Vorlage	
21 – Kreislumpumpe	
22 – Rohrleitung	
23 – Rohrleitung	60

- Leerseite -

Nummer:	36 23 983
Int. Cl. 4:	B 01 D 53/34
Anmeldetag:	16. Juli 1986
Offenlegungstag:	26. März 1987

